

## Annexe 1 : Protocole de mesure de la demande biochimique en oxygène

### OXYGÈNE DISSOUS.

Adapté de la norme belge NBN 390 Analyse des eaux: eaux potables, eaux résiduaires et eaux polluées

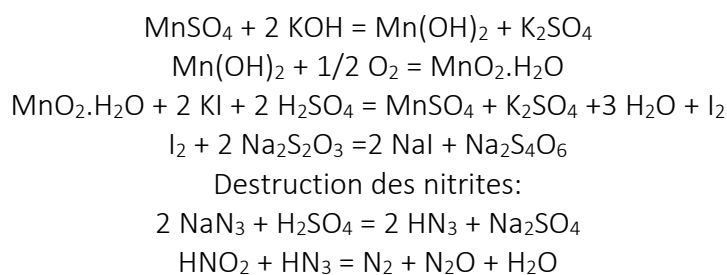
La méthode ci-après est applicable aux eaux qui ne libèrent ou ne consomment pas plus d'iode que la quantité correspondant à 0,2 mg d'oxygène par litre. Elle peut toutefois être appliquée aux eaux contenant des nitrites.

#### PRINCIPE DE LA MÉTHODE

En milieu alcalin, l'oxygène dissous réagit quantitativement avec l'hydroxyde manganeux. En milieu acide, le bioxyde de manganèse hydraté formé libère l'iode d'un iodure. Les nitrites sont détruits par l'azoture de sodium<sup>1</sup>.

L'iode libéré est dosé par la méthode habituelle à l'aide d'une solution titrée de thiosulfate sodique, en présence d'empois d'amidon.

Les équations suivantes traduisent l'allure des réactions successives:



#### EXPRESSION DU RÉSULTAT

Le résultat s'exprime en milligrammes d'oxygène dissous par litre d'eau.

#### MATÉRIEL

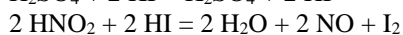
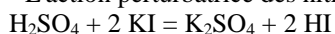
- Flacons à goulot étroit, d'une capacité de 300 ml environ, jaugés à 0.1 ml près, avec bouchon émeri de préférence biseauté (flacons de Winkler)<sup>2</sup>. **Chaque flacon et son bouchon portent le même numéro d'identification. Bien noter le numéro et le volume de chaque flacon utilisé.**
- Trois pipettes graduées en ml (2 x 2 ml et 1 x 1 ml).
- Erlenmeyer de 500 ml.
- Burette de 50 ml ou de 25 ml, graduée en 0,1 ml.

#### RÉACTIFS

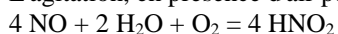
- Solution n° 1 : *(déjà préparée)*  
dissoudre 500 g de sulfate manganeux ( $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) et porter à 1 l avec de l'eau distillée.
- Solution n° 2 (à conserver dans un flacon brun):  
peser 700 g d'hydroxyde de potassium,  
150 g d'iodure de potassium

---

<sup>1</sup> L'action perturbatrice des nitrites est la suivante:



L'agitation, en présence d'air pendant le titrage régénère les nitrites:



Cette suite de réactions se poursuit indéfiniment et rend impossible l'observation de la fin du dosage.

<sup>2</sup> Le biseau ne peut entamer le bouchon sur plus d'un tiers de la hauteur du rodage.

10 g d'azoture de sodium  $\text{NaN}_3^3$ .

Dissoudre séparément. Après refroidissement, mélanger les solutions et porter à 1 l avec de l'eau distillée. La solution ne se conserve que quelques semaines. .

- Acide sulfurique concentré ( $d = 1,84$ ).
- Solution titrée de thiosulfate de sodium N /40.
- Solution d'empois d'amidon à 1 % fraîchement préparée:  
Mettre en suspension 1 g d'amidon soluble dans 5 ml d'eau déminéralisée et ajouter 5 mg de  $\text{HgI}_2$  (pour la conservation). Porter à ébullition 95 ml d'eau déminéralisée et y verser lentement la suspension en agitant bien. Faire bouillir 2 minutes. Un bon empois donne une solution homogène, légèrement opalescente, sans agrégats.

#### MODE OPERATOIRE

- Remplir jusqu'à débordement un flacon de Winkler avec l'eau à analyser. Après départ des bulles d'air adhérant aux parois, boucher le flacon, en évitant l'emprisonnement de bulles d'air. **Bien noter le numéro et le volume de chaque flacon utilisé.**
- Déboucher le flacon et, au moyen d'une pipette, y introduire sous le niveau du liquide, 1 ml de la solution de sulfate manganéux.
- Immédiatement après, ajouter, sous le niveau du liquide et au moyen d'une autre pipette, 2 ml de la solution n° 2.
- Boucher le flacon en évitant l'emprisonnement de bulles d'air et le retourner deux ou trois fois de façon à bien en mélanger le contenu.
- Laisser reposer 20 à 30 s.
- Retourner de nouveau le flacon deux ou trois fois. Laisser déposer le précipité.
- Ouvrir le flacon et y introduire au moyen de la troisième pipette 2 ml d'acide sulfurique concentré, au-dessus du liquide.
- Reboucher le flacon, l'agiter pour en homogénéiser le contenu et achever la dissolution du précipité.
- Transvaser quantitativement le contenu du flacon dans l'Erlenmeyer de 500 ml.
- Titrer l'iode libéré au moyen de la solution titrée de thiosulfate de sodium N /40, contenue dans la burette graduée. Vers la fin du titrage, lorsque la coloration devient jaune paille, ajouter 1 à 2 ml de la solution d'empois d'amidon et terminer le titrage.

#### DÉTERMINATION DU RÉSULTAT

La teneur en oxygène dissous est obtenue par la formule:

$$\text{O}_2 \text{ dissous (mg/l)} = n * t * 1\,000 / (V-3)$$

dans laquelle:

- n représente le nombre de millilitres de solution titrée de thiosulfate de sodium N /40 utilisés pour le titrage;
- t le titre en oxygène de la solution de thiosulfate de sodium (1 ml de la solution de thiosulfate de sodium exactement N /40 est équivalent à 0,2 mg d'oxygène); .
- V le volume de la prise d'essai, en l'occurrence la capacité du flacon de Winkler employé, exprimé en millilitres;
- V-3 ce volume corrigé pour tenir compte de la perte provoquée par l'addition des deux premiers réactifs.

#### PRÉCISION DE LA MÉTHODE

Des résultats ne différant pas de plus de 0,2 mg d'oxygène dissous par litre d'eau peuvent être considérés comme concordants.

---

<sup>3</sup> Pour le dosage de l'oxygène dissous dans les eaux exemptes de nitrites, l'emploi d'azoture de sodium n'est pas nécessaire, mais ne gêne pas.

## DEMANDE BIOCHIMIQUE D'OXYGÈNE

(BOD) (Biochemical Oxygen Demand)

Adapté de la norme belge NBN 407 Analyse des eaux résiduaires et eaux polluées

### PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Détermination de la quantité d'oxygène éventuellement consommée par les germes aérobies pour assurer la décomposition, dans des conditions bien spécifiées, des matières organiques contenues dans l'eau à analyser.

*L'eau brute tamisée* (= eau à analyser) est mélangée à une eau de dilution riche en oxygène en proportion telle que les germes aérobies puissent disposer d'oxygène en excès.

Le mélange est mis en incubation dans des conditions définies.

Les germes aérobies consomment une partie de l'oxygène dissous dans ce mélange.

### EXPRESSION DU RÉSULTAT

La demande biochimique d'oxygène s'indique par le symbole  $DBO_x$ , x représentant le nombre de jours d'incubation, et elle s'exprime en mg d'oxygène par litre d'*eau brute tamisée*.

### MATÉRIEL

- Pipettes graduées de 5, 10 et 25 ml.
- Cylindres gradués de 100, 500, 1000 et 2000 ml.
- Siphons constitués de tuyaux en caoutchouc terminés par un tube effilé en verre.  
*Remarque.* - Dans le cas où les cylindres gradués sont pourvus dans le bas d'une tubulure latérale, les siphons ne sont pas nécessaires. Il suffit de raccorder la tubulure à un tuyau en caoutchouc terminé par un tube effilé en verre.
- Flacons pour incubation, à goulot étroit, d'une capacité de 300 ml environ, jaugés à 0,1 ml près, avec bouchon émeri, de préférence biseauté (flacons de Winkler)<sup>4</sup>. **Chaque flacon et son bouchon portent le même numéro d'identification.**

### RÉACTIFS

- N° 1 - Réactif d'ensemencement: introduire 5 g de terreau dans 100 ml d'eau. Agiter. Filtrer: Utiliser le filtrat le jour même. Variante appliquée au laboratoire: surnageant de décantation de boue activée
- N° 2 - Eau de dilution tamponnée: Eau alimentaire<sup>5</sup> additionnée:
  - de 300 mg de bicarbonate de sodium par litre pour amener le pH à environ 8,3;
  - de 2 gouttes de réactif d'ensemencement par litre.

L'eau de dilution est maintenue à une température de 20 à 25°C pendant un temps suffisamment long pour amener autant que possible sa propre  $DBO_5$  à moins de 0,5 mg/l.

Au moment de l'emploi, sa teneur en oxygène dissous doit être légèrement inférieure à celle correspondant à la saturation à 20°C (9,1 mg/l).

### MODE OPÉRATOIRE

---

<sup>4</sup> Le biseau ne peut entamer le bouchon sur plus d'un tiers de la hauteur du rodage.

<sup>5</sup> Il faut entendre par "eau alimentaire" une bonne eau de distribution minéralisée, stable et pauvre en matières organiques.

Commencer la détermination de la DBO aussi rapidement que possible, de préférence endéans les 24 h qui suivent le prélèvement. Il est recommandable de commencer les déterminations sur place.

## Opérations préliminaires

### Nettoyage des flacons.

Débarrasser soigneusement les flacons de toute trace de produits provenant des opérations antérieures.

Destruction des désinfectants éventuels.

Détruire si possible les désinfectants après avoir déterminé, dans un essai séparé, la quantité nécessaire de réactif approprié; par exemple, détruire le chlore à l'aide de sulfite (et non de thiosulfate).

Neutralisation éventuelle des échantillons.

Neutraliser les échantillons fortement alcalins ou fortement acides après avoir déterminé, dans un essai séparé, la quantité d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium nécessaire, en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur (pH: 8,3 environ). Ne pas se soucier de la formation d'un précipité éventuel.

Choix du taux de dilution.

Les résultats dépendent du taux de la dilution, en ce sens qu'en général, une dilution trop forte donne des résultats trop élevés et une dilution trop faible des résultats trop faibles.

Choisir une dilution telle qu'après le temps d'incubation, la teneur en oxygène dissous se situe entre 33 et 66 % de la teneur initiale.

Devant la difficulté de choisir avec exactitude le taux de dilution convenable, il est nécessaire de procéder à plusieurs dilutions variant en progression géométrique et qui encadrent la dilution correspondant au BOD<sub>x</sub> probable.

Ne jamais diluer l'échantillon à plus de 1/1000<sup>6</sup>.

Suivant la nature de l'eau à examiner et sa DBO<sub>x</sub> probable, le tableau suivant peut donner des indications utiles :

Classement possible des échantillons (pour x = 5 jour)	DBO <sub>x</sub> probable	Dilution de l'échantillon (‰)
Eau de rivière propre	1, 2, 4	1000 (= pas de dilution!)
Eau de rivière polluée	8	500
	15	250
Effluent épuré	30	125 120
	60	62,5 60
Eau d'égout normal ou décanté	125	31,25 30
	250	15,6 15 16
Effluent concentré d'industrie organique	500	7,8 7,5 8
	1000	3,9 3,75 4
	2000	1,95 1,87 2
	>4000	0,97 0,93 1

<sup>6</sup> En général, l'emploi de dilutions préparées suivant une progression géométrique de raison 2 permet d'obtenir à coup sûr un résultat valable. Selon les cas, 5 à 10 dilutions différentes sont nécessaires. Autant que possible, ne pas diluer l'eau de rivière peu polluée.

1. Prendre 2000 ml de l'eau à examiner ou 2000 ml de la dilution homogénéisée la plus concentrée choisie; au cas où la dilution de l'échantillon correspondrait à 1000 ‰ (=pas de dilution), ajouter 2 gouttes de réactif d'ensemencement par litre d'eau à examiner et homogénéiser
2. Transvaser délicatement dans le cylindre à tubulure latérale
3. Remplir via la tubulure 2 flacons de Winckler jusqu'à débordement en laissant couler l'eau à analyser le long de la paroi du flacon. **Bien noter le numéro et le volume de chaque flacon utilisé.**
4. Fermer les flacons en évitant l'emprisonnement de bulles d'air et noter la dilution sur le flacon
5. Effectuer une seconde dilution à partir d'une aliquote du reste de la dilution décrite en 1. et la porter délicatement à 2000 ml avec de l'eau de dilution (réactif n° 2)
6. Homogénéiser et continuer comme décrit ci-dessus de 1. jusqu'à 4. inclus
7. Effectuer une troisième dilution à partir d'une aliquote du reste de la deuxième dilution et la porter à 2000 ml avec de l'eau de dilution (réactif n° 2)
8. Homogénéiser et continuer comme ci-dessus de 1. jusqu'à 4. inclus
9. Remplir d'eau de dilution (réactif n° 2) 2 flacons de Winckler afin d'exécuter un « blanc » (contrôle négatif)
10. Grouper les flacons de Winckler en deux séries comportant chacune un flacon de chaque dilution et un flacon de blanc
11. Placer une des séries dans l'incubateur à 20°C et l'y maintenir dans l'obscurité pendant le temps requis
12. Après 1 heure de repos, doser selon NBN 390<sup>7</sup> l'O<sub>2</sub> dissous dans chacune des dilutions et dans le blanc de la série 1 non placée dans l'incubateur
13. Après le temps d'incubation requis (5 ou 7 jours), doser selon NBN 390 l'O<sub>2</sub> dissous dans chacune des dilutions et dans le blanc de la série 2 placée dans l'incubateur

### Exemple de dilution :

Soit à analyser une eau de rivière très polluée. Choix de la dilution(d'après le tableau) : -500‰ , 250‰ et 125‰

1<sup>ère</sup> dilution 500‰

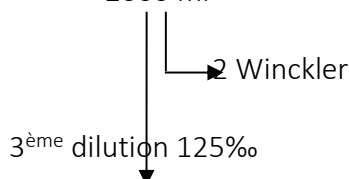
Prendre 1000 ml d'eau à analyser

$$\begin{array}{r} + \quad 1000 \text{ ml d'eau de dilution(réac. 2)} \\ \hline = \quad 2000 \text{ ml} \end{array}$$



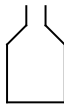
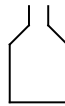
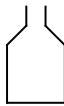
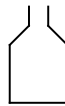
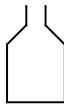
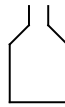
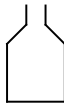
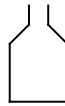
Prendre 1000 ml d'eau de la 1<sup>ère</sup> dilution

$$\begin{array}{r} + \quad 1000 \text{ ml d'eau de dilution(réac. 2)} \\ \hline = \quad 2000 \text{ ml} \end{array}$$



Prendre 1000 ml d'eau de la 2<sup>ème</sup> dilution

$$\begin{array}{r} + \quad 1000 \text{ ml d'eau de dilution(réac 2)} \\ \hline \end{array}$$

1 <sup>ère</sup> série	2 <sup>ème</sup> série	
		1 <sup>ère</sup> dilution
		2 <sup>ème</sup> dilution
		3 <sup>ème</sup> dilution
		blanc
Titrer après 1 h	Titrer après x jours	

<sup>7</sup> voir la méthode précédente du présent manuel

= 2000 ml  
└───┬───> 2 Winckler

#### DÉTERMINATION DU RÉSULTAT

La DBO<sub>x</sub> de l'eau à analyser s'obtient de la manière suivante:

- Calculer, en mg/l, la différence entre l'oxygène dissous avant et l'oxygène dissous après incubation pour le mélange répondant aux conditions (consommation comprise entre 33 et 66 % de l'oxygène initial.).
- Retrancher du résultat obtenu la quantité d'oxygène consommée pendant le même temps par la quantité de réactif de dilution utilisé.
- Rappporter au litre d'eau brute tamisée la quantité d'oxygène consommée.

Exemple:

##### Eau de dilution (réactif n°2)

Teneur initiale en oxygène dissous	9,0 mg/l
Teneur en oxygène dissous après 5 jours d'incubation	<u>8,2 mg/l</u>
BOD <sub>5</sub> du réactif	<b>0,8 mg/l</b>

##### Mélange à 25 % (1 500 ml de réactif n° 2 + 500 ml d'eau brute tamisée).

Teneur initiale en oxygène dissous	8,75 mg/l
Teneur en oxygène dissous après 5 jours d'incubation (environ 50 % de l'oxygène initial, donc dans les limites imposées)	<u>4,40 mg/l</u>
BOD <sub>5</sub> du mélange	<b>4,35 mg/l</b>

Consommation d'oxygène par la. quantité de réactif de dilution utilisée (750 ml par litre) :

$$(0,8 \text{ mg/l} \times 1500 \text{ ml}) / 2000 \text{ ml} = 0,6 \text{ mg/l}_{\text{mélange}}$$

Consommation d'oxygène par l'eau brute tamisée du mélange:

$$4,35 - 0,6 = 3,75 \text{ mg/l}_{\text{mélange.}}$$

Quantité d'oxygène consommée par litre d'eau brute tamisée (BOD<sub>5</sub>) :

$$(3,75 \times 2000) / 500 = 15 \text{ mg/l}_{\text{eau brute tamisée}}$$

Remarque. - Dans le cas où le BOD<sub>5</sub> de l'eau de dilution est < 0,5 mg/l, il n'est pas nécessaire d'en tenir compte dans le calcul.

## Annexe 2 : Protocole de mesure de la demande chimique en oxygène

### DEMANDE CHIMIQUE D'OXYGENE (COD)

Méthode par le dichromate de potassium  
Selon la norme belge NBN T 91-201 Analyse des eaux

#### *Normes à consulter:*

*NBN 370-02 (1965) - Verrerie jaugée - Ballons jaugés*

*NBN 370-05 (1965) - Verrerie jaugée - Pipettes jaugées*

*NBN 370-06 (1965) - Verrerie Jaugée - Pipettes graduées*

*NBN 370-07 (1965) - Verrerie jaugée - Burettes*

*NBN T 91-202 (1974) - Analyse des eaux - Détermination de l'oxydabilité à chaud - Méthode par la permanganate de potassium*

*NBN 627 (1964) - Analyse des eaux - Détermination des chlorures.*

### OBJET DE LA NORME

La présente norme décrit une méthode conventionnelle d'évaluation par voie chimique de la teneur en matières organiques de l'eau.

### PRINCIPE DE LA METHODE

Les matières oxydables dans les conditions de l'essai sont oxydées en milieu acide par un excès de solution de dichromate de potassium en présence de sulfate de mercure qui forme un complexe avec les chlorures et de sulfate d'argent qui sert de catalyseur. L'excès de dichromate de potassium est titré par une solution de sulfate de fer et d'ammonium en utilisant l'orthophénanthroline de fer comme indicateur.

L'oxydation est plus poussée que celle obtenue par le permanganate de potassium (voir NBN T91-202) bien que toutes les matières organiques ne soient pas oxydées complètement.

Les réducteurs minéraux, (fer ferreux, sulfures, sulfites, nitrites...) étant également oxydés, peuvent interférer.

### EXPRESSION DU RESULTAT

Le résultat s'exprime en milligrammes d'oxygène consommé par litre (mg/l).

### MATERIEL

#### Verrerie

- pipettes, burettes et ballons jaugés de classe A (voir les normes belges NBN 370-02. 370-05. 370-06 et 370-07)
- ballons ou Erlenmeyers de 250 ml, à col rodé
- réfrigérants à reflux, d'une longueur minimale de 300 mm; à extrémité rodée adaptable aux ballons ou Erlenmeyers.

#### **4.2 Dispositif de chauffage** assurant un chauffage régulier.

**Remarque:** N'employer que des ballons ou des Erlenmeyers ayant déjà servi à des déterminations de demande chimique d'oxygène. Sinon, il est nécessaire d'effectuer dans les ballons ou les Erlenmeyers une opération préliminaire semblable à celle décrite au § 6 - Mode opératoire. Réserver ces ballons ou ces Erlenmeyers pour les déterminations de la demande chimique d'oxygène. Un lavage entre deux opérations est inutile et même nuisible.

### REACTIFS

**Eau distillée ou déminéralisée** exempte de matières organiques.

**Sulfate de mercure** ( $\text{HgSO}_4$ ).

**Acide sulfurique concentré** ( $d = 1,83$  à  $1,84$ ).

Solution sulfurique de sulfate d'argent

Dissoudre 6,6 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  dans 1 l d'acide sulfurique concentré. Agiter de temps en temps. Cette dissolution peut prendre 1 ou 2 jours.

**Solution de dichromate de potassium 0,25 N**

Dissoudre dans de l'eau (5.1), 12,259 g de dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) préalablement séché à  $105^\circ\text{C}$  pendant deux heures. Porter à 1 l.

### Solution indicateur de ferroïne

Dissoudre 1.48 g de 1-10 orthophénanthroline monohydratée [C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O] (ou 1,75 g de chlorhydrate de 1-10 orthophénanthroline [C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>.HCl + H<sub>2</sub>O]) et 0,7 g de sulfate ferreux (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) dans 100 ml d'eau (5.1).

Solution de sulfate de fer et d'ammonium 0,25N

Dissoudre 98 g de FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O dans de l'eau (5.1).

Ajouter 20 ml d'acide sulfurique concentré. Refroidir. Porter à 1 l avec de l'eau (5.1).

Déterminer avant chaque emploi le titre exact de cette solution à l'aide de la solution de dichromate de potassium:

porter 20 ml de la solution de dichromate de potassium à 250 ml environ avec de l'eau (5.1).

Ajouter 20 ml d'acide sulfurique concentré. Refroidir. Titrer avec la solution de sulfate de fer et d'ammonium en présence de 12 gouttes de la solution indicateur.

La normalité de la solution de sulfate de fer et d'ammonium est donnée par la formule

$$f = m / n$$

dans laquelle:

f représente le facteur de la solution de sulfate de fer et d'ammonium

n le nombre de ml de la solution de sulfate de fer et d'ammonium utilisés.

m le nombre de ml de la solution de dichromate de potassium 0,25N

### MODE OPERATOIRE

Déterminer la teneur en chlorures de l'échantillon de l'eau à analyser selon la norme belge NBN 627

Placer l'eau à analyser et le K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (voir tableau ci-dessous) dans un Erlenmeyer ou un ballon de 500 ml. Ajouter 0,4 g de sulfate de mercure.

DCO (mgO <sub>2</sub> /l)	échantillon (ml)	H <sub>2</sub> O (5.1) (ml)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (5.5) (ml)
150	45	0	5
100-300	40	0	10
200-800	30	0	20
500-1500	20	10	20
1000-3000	10	20	20
2000-8000	10	0	40
5000-15000	5	0	45
10000-100000	1	0	49

Ajouter, en agitant prudemment le ballon, 66 ml de solution sulfurique de sulfate d'argent. Adapter aussi vite que possible le réfrigérant au ballon ou à l'Erlenmeyer. Bien homogénéiser. Faire bouillir à reflux pendant 15 minutes après le début de l'ébullition

*Note 1.* - Lorsque la teneur en chlorures dans la prise est supérieure à 40 mg, augmenter la quantité de sulfate de mercure de manière que le rapport HgSO<sub>4</sub>/Cl reste de l'ordre de 10.

Laisser refroidir. Laver le réfrigérant avec 25 ml d'eau (5.1). Porter la solution à 300 ml environ avec de l'eau (5.1). Ajouter 12 gouttes de la solution indicateur. Titrer l'excès de solution de dichromate de potassium à l'aide de la solution de sulfate de fer et d'ammonium jusqu'au virage du bleu-vert au rouge-brun (**B** ml).

Effectuer pour chaque série de déterminations un blanc-réactifs en suivant le mode opératoire décrit ci-dessus (**A** ml).

*Note 2.* - Lorsque la valeur (A-B) du § 8 est inférieure à 1 ml, utiliser des réactifs (5.5) et (5.7) de normalité 10 fois plus faible ou augmenter la prise d'échantillon.

## CONSERVATION DE L'ECHANTILLON

Ajouter 2 ml d'acide sulfurique concentré par litre aux échantillons qui ne peuvent être analysés immédiatement.

## DETERMINATION DES RESULTATS

La demande chimique d'oxygène, exprimée en milligrammes d'oxygène consommé par litre (mg/l), est obtenue par la formule

$$\text{DCO (mg/l)} = 2000 (A-B) f / V$$

dans laquelle

A représente le nombre de ml de solution de sulfate de fer et d'ammonium utilisé pour le titrage du blanc

B le nombre de ml de solution de sulfate de fer et d'ammonium utilisé pour le titrage de l'échantillon  
f la normalité de la solution de sulfate de fer et d'ammonium

V le volume de la prise d'essai, exprimé en ml.

## PRECISION DE LA METHODE

Des résultats ne s'écartant pas de plus de 10 % de la moyenne arithmétique des résultats peuvent être considérés comme concordants.

## Annexe 3 : Protocole de mesure de la CEC

### Cation exchange capacity (CEC) – November 2013 – Louvain-la-Neuve

This is a measure of the negative charges as a function of the soil weight. This varies depending on the saturator cation, the salt concentration and the equilibrium pH.

The procedure can be summarized by the following steps:

- Soil saturation by a cation (it is adsorbed on the soil surface) and displacement of exchangeable cations
- Atomic absorption to measure the displaced cations concentrations
- Salt excess lavage with a solvent
- Saturator cation desorption with another salt
- Distillation of ammonium to titrate it and know its concentration

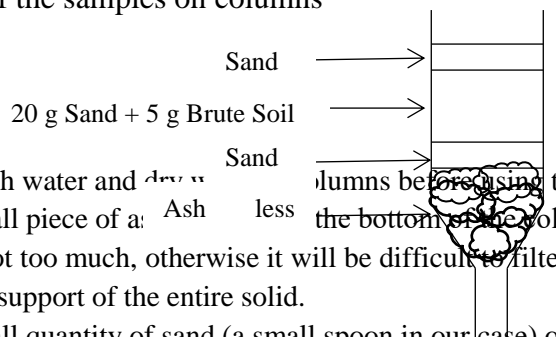
This method is applicable to all type of soils but in the case of calcareous soil a small amount of the carbonates is solved, rising up the value of the exchangeable Ca ( measured Ca = exchangeable Ca + portion or carbonated Ca).

#### Material required

- Balance and disposable plastic trays for weighting
- 5 g of brute soil sample, fraction < 2 mm
- Sand for percolation
- Ash less floc
- One column for each sample
- CEC trays
- One 250 mL volumetric flask for each sample
- Ammonium acetate
- 1 L Becker (it's easier to drop liquid on the probe from a Becker than from the 5L recipient)
- 5 L volumetric flask (to prepare ammonium acetate and KCl solutions), magnetic stirrer and stirring plate
- pH meter
- Ethanol 99%
- Plastic tray to collect ethanol
- Teflon
- 100 mL plastic flasks
- KCl
- Distillation setup, Erlenmeyer flasks, 100 mL distillation flasks, titration acids, magnetic stirrer, phenolphthalein, mixed indicator 4.

#### Extraction of exchangeable cations and preparation of ammonium solutions

##### 1° Preparation of the samples on columns

- 
- Rinse with water and Sand columns before using them
  - Put a small piece of Ash less the bottom of the column. Tight it a bit to ensure solid won't feel off but not too much, otherwise it will be difficult to filter the liquids. The function of this material is to be the support of the entire solid.
  - Put a small quantity of sand (a small spoon in our case) over the floc.
  - Weight some 5 g of soil and 20 g of sand. Mix it well and put over the first layer of sand.
  - Put a small quantity of sand on the top of column.
  - Prepare two samples without soil (20 g of sand) to measure if the sand is clean or if it has a supply of cations (Blanco).

2° Stick a piece of paper with the code of each sample written with pencil. Later, ethanol will be used and it could erase inscriptions made with a marker.

3° Place the columns on the CEC trays (they have two stages with holes to secure the position of the columns).

4° Prepare a 250 mL volumetric flask for each sample (clean and with the code written on it, in this case a marker can be used). Put each flask under the corresponding column.

5° Percolate 6 times 25 mL of ammonium acetate (1 N, pH 7) on each sample. Wait until all samples have percolated the liquid before starting the next round, this will make easier to keep the account and be sure that every sample had 6x25 mL of acetate. Collect the liquid on the flasks under the columns. Adjust the volume with milli-Q water, cover with a piece of Teflon and mix well. Analyse by atomic absorption in order to measure the exchangeable Ca, Mg, K and Na (place only 100 mL on a plastic flask, the rest is not necessary).

This step will displace the cations adsorbed on the soil and it will replace them with ammonium. It will be used an excess of ammonium to ensure the complete desorption of the soil cations and the complete adsorption of ammonium on all available positions.

***AVOID STOPPING FOR THE NIGHT WHILE THE ACETATE IS ON THE SOIL.***

6° Wash the excess of ammonium cations on the columns with ethanol 99%. It is not necessary to collect the liquid so a tray is put under the columns and the ethanol of all samples falls directly there. Empty on the sink.

*Fill completely the columns with ethanol and leave to percolate at least 5 times.*

This step is to wash the excess of ammonium that has not been adsorbed. All the adsorbed ammonium will remain in the soil.

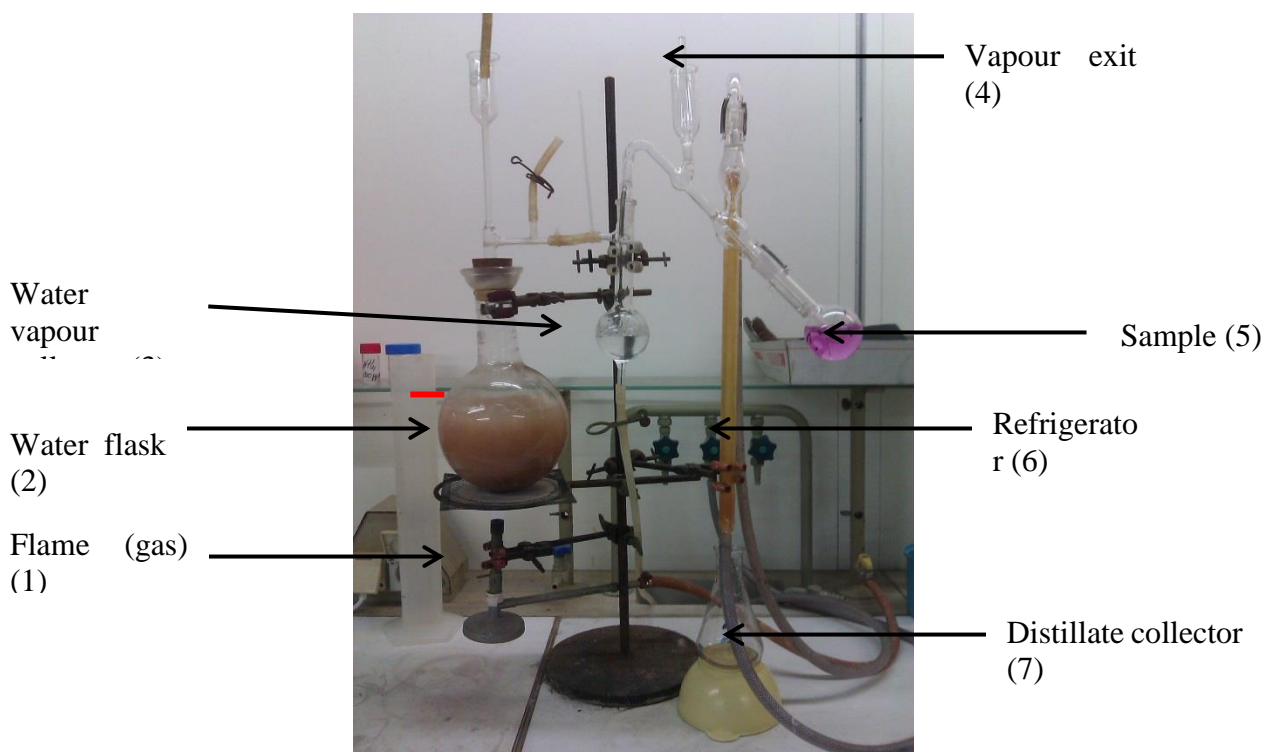
7° Percolate 6 times 25 mL of KCl (10%, pH 3) following the same procedure than for the acetate. Similarly, collect the liquid on 250 mL volumetric flasks, adjust the volume and mix well. This liquid is being distilled to know the amount of ammonium that had been retained on the soil during the first step.

This step desorbs the ammonia retained on the soil, the  $NH_4^+$  are replaced by  $K^+$ . Knowing how much ammonia is recovered, it is possible to calculate the amount of negative charges of the soil.

#### *Dissolutions preparation*

- Ammonium acetate ( $CH_3COONH_4$ ) 1N: weight 77.08 g per litre (usually 5 L are prepared). If necessary, adjust the pH to 7 with a diluted solution of  $CH_3COOH$  or  $NH_4$ .
- Ethanol 99%: it is already manufactured like this.
- KCl 10% (in weight) pH 3: weight 100 g per litre (usually 5 L are prepared). If necessary, adjust the pH to 3 with a diluted solution of HCl or KOH.

#### *Ammonium distillation*



**1. Experimental set-up**

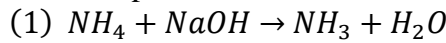
1. The system is heated with a gas flame. Initially the gas flow is set to the maximum to accelerate the heating process but once the water is already boiling it is lowered at the minimum needed to keep the boiling process.
2. The water flask is the vapour generator. The vapour is the mean to heat the sample and vaporize the ammonium. The water (demineralized) level has to be always between a minimum and a maximum, and it is always preferable to keep it near the maximum. The generated water vapour goes through the system and, if the vapour exit (4) is closed, it reaches the sample heating it.
3. This flask collects the vapour that is condensed in the system. This prevents this liquid to go back to the water flask, thing that would slow down the vapour generation process. It has to be emptied from time to time.
4. This point has to be closed when collecting the distillate. If this is open, the vapour will exit the system without reaching the sample. When changing the sample this has to be open so it will not be condensing vapour in the refrigerator.
5. This is the sample flask. Usually, 25 mL of sample are used but this depends on the volume of acid used during the titration (**if it is too small, inferior to 1 mL, it will be used more sample**). It has to be added a drop of phenolphthalein (to see the change to a basic medium) and one or two drops of sodium hydroxide (at the 50%) until the liquid changes to a pink colour. This is to ensure a basic medium that will convert all the ammonium into ammoniac (see reaction 1). It is placed on the set-up and secured with a spring. It is necessary that the liquid level reaches the extreme of the tube so vapour will enter the sample; to do so, demineralized water is added through the vapour exit (4). Then, the exit is closed.
6. The refrigerator will condense the vapour abandoning the sample. Water has to be circulating on the cooling jacket.
7. The liquid condensed on the refrigerator is collected on an Erlenmeyer flask. This flask has 10 mL of boric acid at the 5% in order to fix the distilled ammoniac (see reaction 2), and 2-3 drops of Mixed Indicator 5 in order to show the change of pH during the titration (initially, this liquid is purple and once the first drop of ammonium arrives, changing to a basic pH, in turns into green). Once the liquid starts to be collected, it is collected for 5 minutes. Only the first drops of liquid are ammonium, the rest is necessary to rinse the system and leave it clean for the next sample.

### *Solutions preparation*

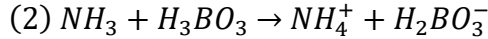
H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: 2% in weight. To prepare 1 L, it is necessary 20 g of solid boric acid). Heat while dissolving to facilitate the procedure.

### Titration and CEC calculation

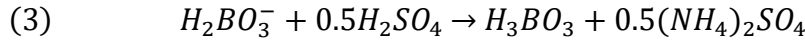
Reactions involved on the distillation process:



*At the beginning of distillation, in the volumetric flask*



*When distillate starts to be collected, in the collector flask*



*Titration (acid titrates the borate salt)*

This is to measure the quantity of ammonium that had been retained on the soil. While stirring with a magnetic bar, acid is added drop by drop until the colour changes from green to pink. This is the neutralization point, in this point it has been used the same amount of equivalents for the acid than for the neutralized base (in this case, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Since reaction (2) indicates that the relation H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> is 1:1, the amount of equivalents for the ammonium will be the same than the amount for the H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup> (they both form part of a salt) and this will allow the calculation of the equivalents of ammonium initially present in the 250 mL dissolution (the initial solution and the volume distilled have the same equivalents/L value). Knowing the equivalents/L in the 250 mL solution and the initial weight of soil, it will be possible to calculate the amount of ammonium retained on the soil for kg of soil.

At the neutralization point this equation can be applied:

$$(4) N_{acid} \cdot V_{acid} = N_{base} \cdot V_{base}$$
$$N_{\text{H}_2\text{BO}_3^-} = N_{\text{NH}_4^+} = \frac{N_{acid} \cdot V_{acid}}{V_{\text{NH}_4^+}} \left( \frac{\text{equiv}}{L} \right)$$

This value is the CEC and it is usually expressed in mili equivalents and referred to 100 gr of the dry matter. So, having the LOI calculated, we have to traduce the weight we took at the beginning of the procedure (brute weight) into dry matter and change the equivalents to mili equivalents and the gr to 100 gr.

$$N_{\text{NH}_4^+} \left( \frac{\frac{\text{equiv}}{L} \cdot 1000 \frac{\text{mequiv}}{\text{equiv}} \cdot 0.250 \text{ L (total volume of sample)}}{\text{g brute soil} \cdot \frac{\text{Dry matter \%} \left( \frac{\text{g dry soil}}{\text{g brute soil}} \right)}{100}} \cdot 100 \text{ g} \right) \equiv \text{mequiv} / 100 \text{ g}$$

Now, it is known the amount of mili equivalents that can be found in 100 g of soil.

**These units are equivalent to cmol-c/kg** (they take into account that not all cations contribute with the same number of charges). To pass from cmol/kg to cmol-c/kg it is necessary to just divide the cmol/kg (calculated with the molecular weight) between the number of charges of the cation (i.e. for Ca<sup>2+</sup> it would be divided by 2). If ph were 7, the CEC ( $\frac{\text{mequiv NH}_4^+}{100 \text{ g}}$ ) would be equal to the total addition of the exchangeable cations (Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>).

The acid used depends on the quantity of ammonium present. Usually, we start with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1/100 N because it is more precise than the other acid (HCl 1/20 N, more concentrated, thus, each drop has more protons and neutralizes faster the ammonium). If the necessary volume is too big it is necessary to switch to the more diluted acid. If the volume used is too small (inferior to 1 mL) more sample has to be used in the distillation.

It could be interesting to distillate the same sample 2 or 3 times in order to check the obtained value (this a subjective method and therefore the result could be wrong, by measuring it several times, accuracy is ensured).

*Use*

The CEC represents the negative positions available on the structure of clays to adsorb cations. The cations that are adsorbed there are called exchangeable cations because they can be easily replaced. The difference between the total addition of the exchangeable cations (S) and the CEC (T) indicates the saturation degree of the soil (V). It is easily calculated:

$$V = \frac{S}{T} \cdot 100$$

The CEC gets higher as the soil is weathered, the weathering of soil enhances clay formation, and clays are the minerals that have available negative positions where cations can be adsorbed. It is influenced also by the organic matter presence.

*Safety pictograms and remarks*

Ammonium acetate: use gloves and preferably also safety goggles

**Ethanol 99%:** use gloves and preferably also safety goggles. Be careful of vapours.

Signal word: Danger

Hazard statement(s)

- H225 Highly flammable liquid and vapour.

Precautionary statement(s)

- P210 Keep away from heat/sparks/open flames/hot surfaces. - No smoking.



**KCl:** wear gloves.

Hazard statement(s)

- H412 Harmful to aquatic life with long lasting effects.

Precautionary statement(s)

- P273 Avoid release to the environment.

**Boric acid:** use gloves and preferably also safety goggles

Signal word Danger

Hazard statement(s)

- H360FD May damage fertility. May damage the unborn child.

Precautionary statement(s)

- P201 Obtain special instructions before use.
- P308 + P313 IF exposed or concerned: Get medical advice/ attention.



**Sulphuric acid:** ALWAYS work on hood, use gloves and safety goggles. Rinse with plenty of water material used.

Signal word: Danger

Hazard statement(s)

- H314 Causes severe skin burns and eye damage.
- H412 Harmful to aquatic life with long lasting effects.

Precautionary statement(s)

- P273 Avoid release to the environment.
- P280 Wear protective gloves/ protective clothing/ eye protection/ face protection.
- P305 + P351 + P338 IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing.
- P310 Immediately call a POISON CENTER or doctor/ physician.



**NaOH:** When making a solution with water pay attention to the heat released (exothermic reaction).

Signal word: Danger

Hazard statement(s)

- H290 May be corrosive to metals.
- H314 Causes severe skin burns and eye damage.



Precautionary statement(s)

- P280 Wear protective gloves/ protective clothing/ eye protection/ face protection.
- P305 + P351 + P338 IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing.
- P310 Immediately call a POISON CENTER or doctor/ physician

**Phenolphthalein:** use gloves.

Signal word: Danger



Hazard statement(s)

- H341 Suspected of causing genetic defects.
- H350 May cause cancer.
- H361 Suspected of damaging fertility or the unborn child.

Precautionary statement(s)

- P201 Obtain special instructions before use.
- P281 Use personal protective equipment as required.
- P308 + P313 IF exposed or concerned: Get medical advice/ attention.

**Mixed indicator 5:**

Signal word: Danger



Hazard statement(s)

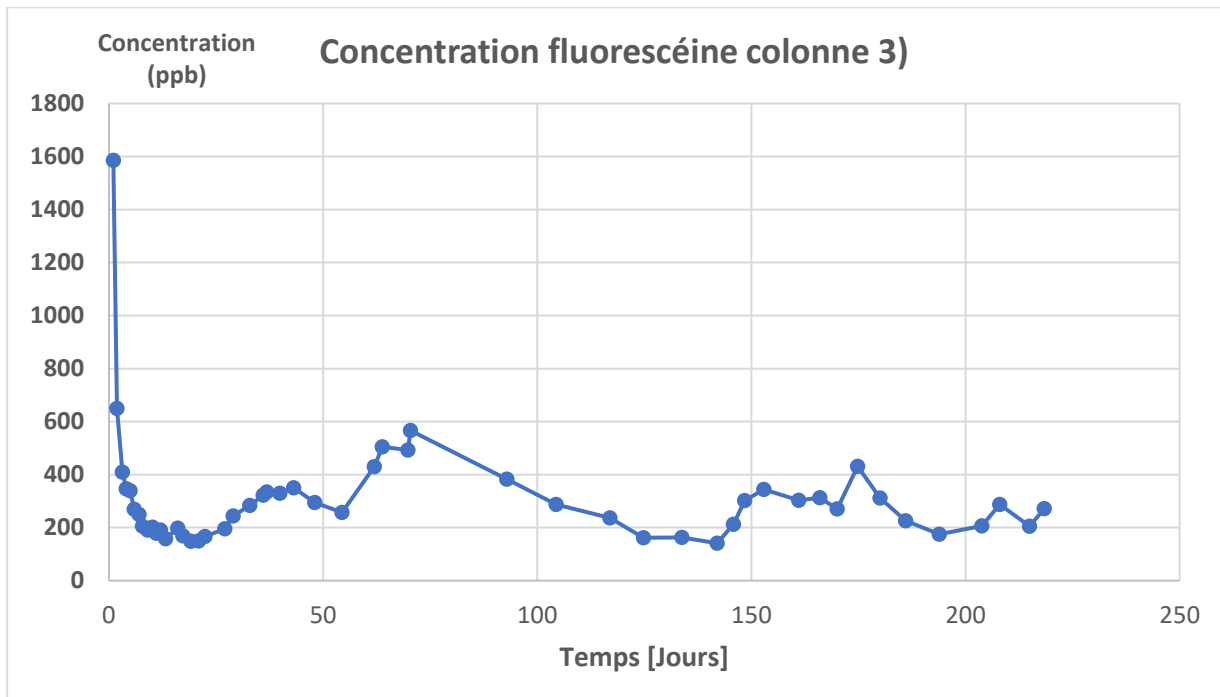
- H225 Highly flammable liquid and vapour.

Precautionary statement(s)

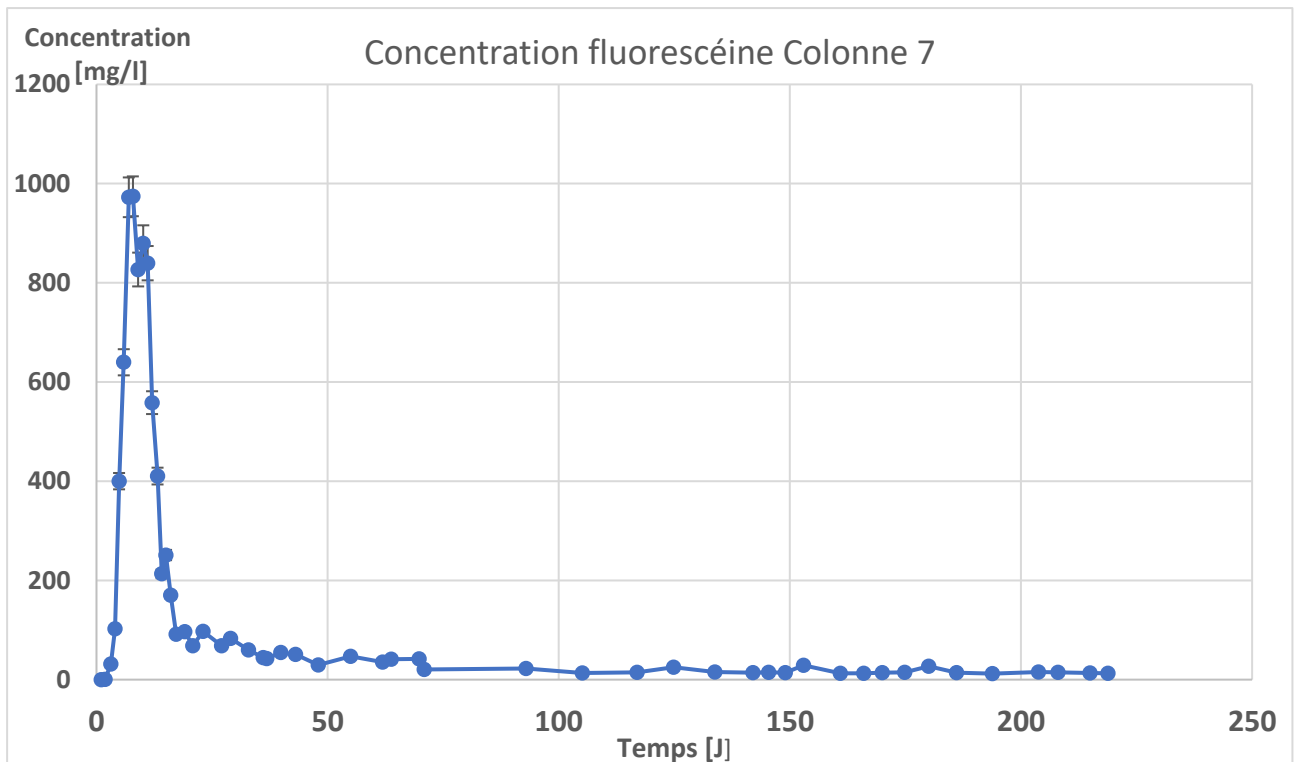
- P210 Keep away from heat/sparks/open flames/hot surfaces. - No smoking

## Annexe 4 : Résultats du test de traçage

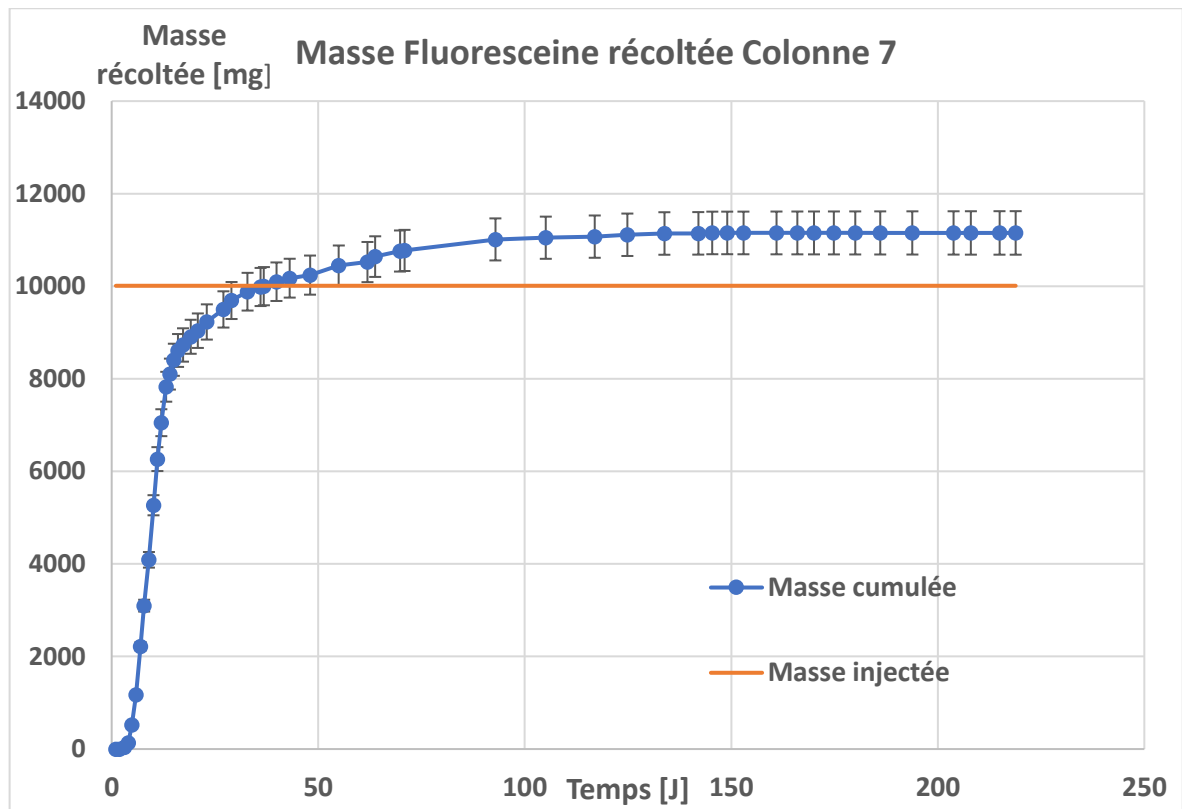
Concentration de flux à la sortie de la colonne n°3 (Michamps)



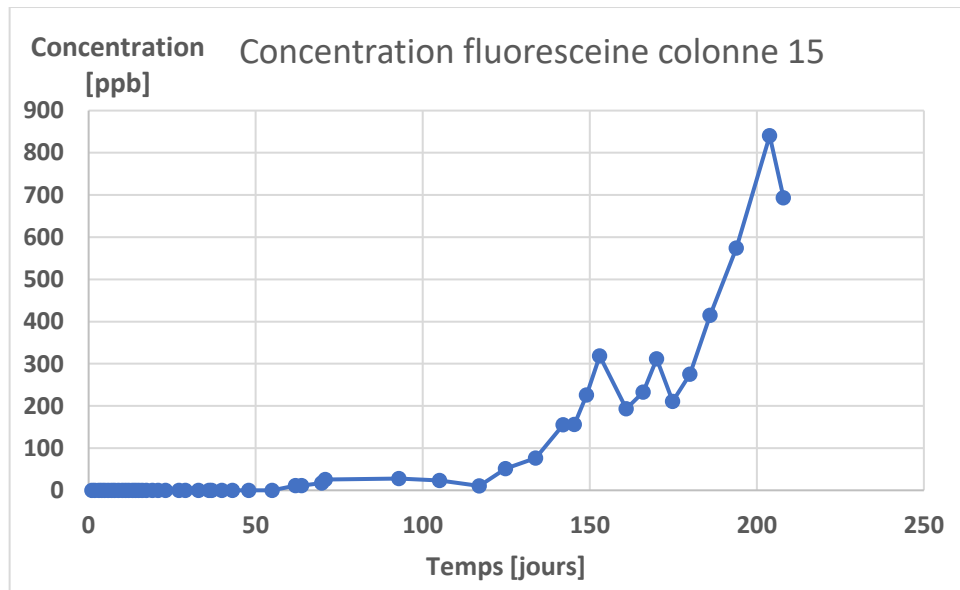
Concentration de flux à la sortie de la colonne n°7 (Corroy)



Masse récoltée cumulée du traceur à la sortie de la colonne 7 (Corroy)



Concentration de flux à la sortie de le colonne n°15 (Saint-Léger)



## Annexe 5 : Protocole de détermination de l'adsorption

### Protocole de détermination de l'adsorption de la fluorescéine sur le sol

#### Contexte

Lors d'un teste de traçage, deux types de sols montrent des signes d'une forte adsorption du traceur par le sol. Un sol sablo-limoneux provenant de Michamp et un sol sableux provenant de S<sup>t</sup>-Léger.

#### But

Déterminer si des phénomènes d'adsorption sont observés avec ces sols et si oui, à quelle importance et les représenter sur un isotherme de Freundlich.

#### Protocole

##### A. Etude préliminaire

L'OECD nous donne un tableau afin de déterminer le ratio *sol:solution* idéal.

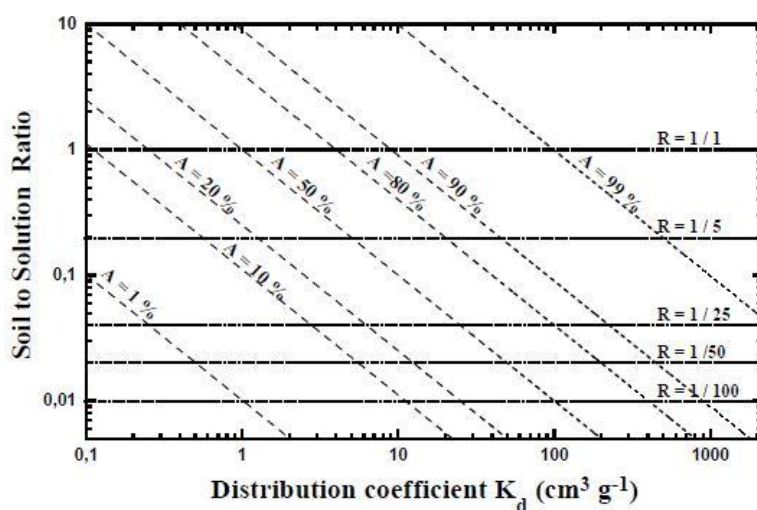


Fig. 1 Relationship between soil to solution ratios and  $K_d$  at various percentages of adsorbed test substance

1 Source : OECD

Le coefficient de distribution ( $K_D$ ) se détermine à partir du coefficient de partage carbone organique/eau ( $K_{OC}$ ) par la formule

$$K_D = \frac{K_{OC} * \%OC}{100} \quad (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) \quad (1)$$

Le  $K_{OC}$  se calcule lui à partir du  $K_{OW}$

$$\text{Log } K_{OC} = 0.81 * \text{log } K_{OW} + 0.1 \quad (2)$$

Dans la littérature, on trouve que le  $K_{OW}$  est dépendant du pH rencontré dans le sol.

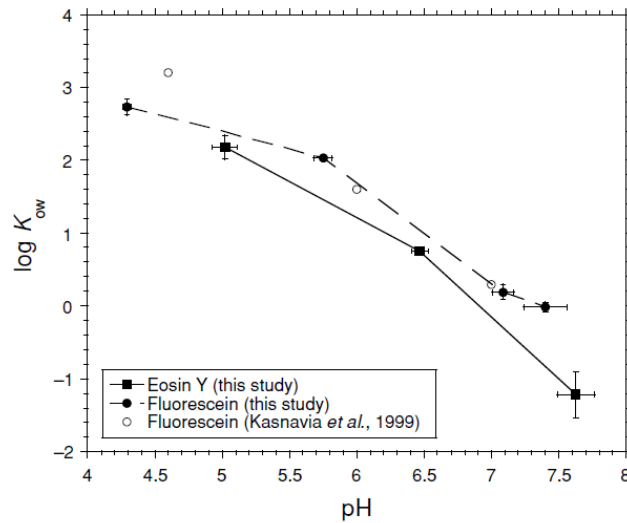


Fig. 2. Values of  $\log K_{ow}$  vs. pH for fluorescein (this study; Kasnavia et al., 1999) and eosin Y (this study). Data points represent average of 3 to 5 experiments, and error bars represent 1 standard deviation. Some error bars are smaller than the data symbol.

## 2 Octanol-water partition coefficients (Kow) vs. pH for fluorescent dye tracers (YASUHIRO OBA)

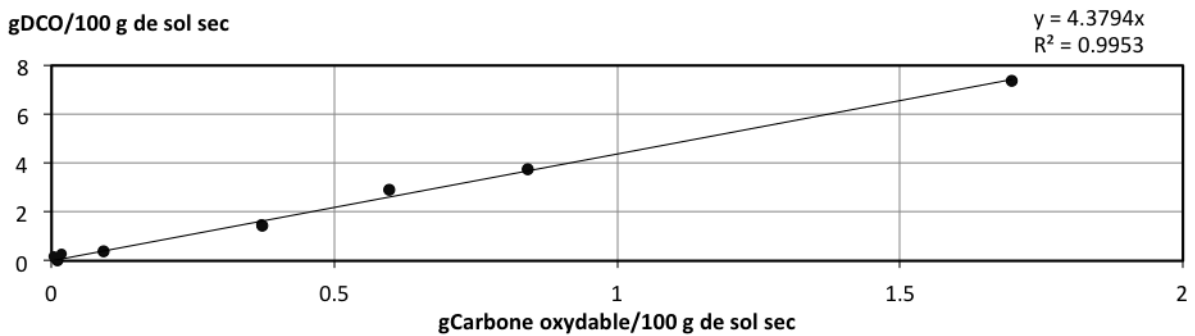
On doit donc prendre le coefficient de partage correspondant au pH rencontré dans la colonne. Lors des analyses des effluents de sortie, on trouve les pH suivants

	Michamps	Corroy	Saint-Léger
pH	7,56	8,35	7,6

Ce qui nous permet de déterminer le  $\log K_{ow}$  grâce au graphique.

	Michamps	Saint Léger	Corroy
Log K <sub>ow</sub>	0	0	-0,5
Log K <sub>oc</sub>	0,1	0,1	-0,305
K <sub>oc</sub>	1,26	1,26	0,5

On peut donc approximer les valeurs de  $K_{OW}$  pour chaque colonne en fonction du pH de l'effluent de sortie. Nous pouvons calculer le pourcentage de carbone organique à partir de la DCO, selon la relation suivante :



On obtient alors la masse de carbone oxydable par 100g de sol sec, avec un rapport connu dans la littérature, on trouve que le pourcentage de carbone organique se trouve en multipliant la quantité de carbone oxydable par 1,72. On peut dès lors calculer le  $K_d$  par la formule (1).

Sols	Prof. [cm]	gDCO/100gSol	C. oxydable	C. Org [%]	Kd
Michamps	1	7,72	1,7628	3,03	0,0382
	5	6,31	1,4408	2,48	0,0312
	10	6,5	1,4842	2,55	0,0321
	16	7,04	1,6075	2,76	0,0348
	33	4,47	1,0207	1,76	0,0222
	87	1,96	0,4475	0,77	0,0097
Saint Léger	1	7,14	1,6304	2,8	0,0353
	5	5,94	1,3564	2,33	0,0294
	10	6,26	1,4294	2,46	0,031
	16	6,99	1,5961	2,75	0,0347
	33	4,28	0,9773	1,68	0,0212
	87	1,96	0,4475	0,77	0,0097
Corroy	1	6,34	1,4477	2,49	0,0314
	5	4,98	1,1371	1,96	0,0247
	10	2,86	0,6531	1,12	0,0141
	16	2,27	0,5183	0,89	0,0112
	33	1,27	0,29	0,5	0,0063
	87	0,57	0,1302	0,22	0,0028

L'OECD fourni aussi un tableau pour déterminer approximativement la teneur en carbone organique du sol en fonction de sa texture,

Soil type	pH range (in 0.01 M CaCl <sub>2</sub> )	Organic carbon content (%)	Clay content (%)	Soil texture*
1	4.5-5.5	1.0-2.0	65-80	clay
2	> 7.5	3.5-5.0	20-40	clay loam
3	5.5-7.0	1.5-3.0	15-25	silt loam
4	4.0-5.5	3.0-4.0	15-30	loam
5	< 4.0-6.0 <sup>s</sup>	< 0.5-1.5 <sup>s*</sup>	< 10-15 <sup>s</sup>	loamy sand
6	> 7.0	< 0.5-1.0 <sup>s*</sup>	40-65	clay loam/clay
7	< 4.5	> 10	< 10	sand/loamy sand

Dans notre cas, nous avons pour Michamps un « Sandy-loam », pour S<sup>t</sup>-Léger un « sandy soil » et pour Corroy un « Silty soil ».

#### Calcul du temps de centrifugation

La formule pour déterminer le temps nécessaire pour centrifuger les échantillons est donnée par l'OECD ;

$$t = \frac{3.7}{(rpm)^2 \cdot r_p^2 (\rho_s - 1)} \ln \frac{R_b}{R_t}$$

Avec :

- T : le temps en seconde
- R<sub>p</sub> le diamètre des particules maximum qu'on souhaite conserver dans la solution,
- R<sub>b</sub> la distance rotor-fond du tube à centrifuger, égale à 18,4cm
- R<sub>t</sub> la distance rotor-haut du tube à centrifuger, égale à 7,5 cm
- ρ<sub>s</sub> la densité du solide, égale à 2.6
- Rpm le nombre de rotation par minute de la centrifugeuse, qui dans notre cas est maximum de 4700

Avec ces informations, on arrive à un besoin de 234 secondes de centrifugeuse, auquel on rajoute 30 seconde pour que la centrifugeuse accélère. On obtient donc 4,5 minutes de centrifugeuse.

#### B. Matériel utilisé

- Centrifugeuse

- Agitateur
- Fluorimètre
- Récipient de 250ml
- Tubes Falcons

### C. Calcul de la cinétique d'adsorption

Pour être certain d'atteindre l'équilibre, on déterminera la cinétique d'adsorption en effectuant une mesure après 2, 4 et 8 heures pour les 4 concentrations décidées (100ppb, 1000ppb, 10ppm et 100ppm)

Puisque la sonde ne peut mesurer qu'entre 0 et 500ppb. Il faut effectuer des dilutions pour les concentrations à partir de 1000ppb. De plus, le fluorimètre a besoin de 100mL de solution pour effectuer la mesure, il faut donc calculer un volume suffisant pour considérer une légère perte et effectuer 5 fois la mesure. Etant donné qu'on aura besoin de plus de volume de solution pour les concentrations de 100 et 1000ppb, on réalisera les dilutions dans 3 récipients de 750mL prévus pour la centrifugeuse pour 100 ppb et dans un récipient de 750mL pour 1000ppb.

Dilution de la solution de départ				
Concentration	100ppb	1000ppb	10ppm	100ppm
Dilution	1000	100	10	1
Solution de départ [mL]	0,75	7,5	5	50
Volume d'eau	749,25	742,5	45	0
	<b>3x</b>	<b>1x</b>	<b>1x</b>	<b>1x</b>

On aura pour le calcul de la cinétique d'adsorption besoin de 100mL de solution à 100 ppm. La mesure sera faite sur 3 récipients différents pour 100 ppb, un pour chaque heure de mesure (2h, 4h, 8h) car le volume prélevé est trop important et pourrait perturber l'établissement de l'équilibre les autres concentrations se feront sur le même récipient.

Dilution pour mesure				
Concentration	100ppb	1000ppb	10ppm	100ppm
Dilution	1	10	100	1000
Solution de départ [mL]	150	15	1,5	0,15
Volume d'eau	0	135	148,5	149,85

### D. Préparation des sols

On broie les échantillons et on les passe au travers d'un tamis de 2mm. Les échantillons de sols sont ensuite placés au four durant 12h à 105°. Vérifiez que les coupelles qui iront au four sont propres pour ne pas polluer l'échantillon.

### E. Mise en suspension et centrifugeuse

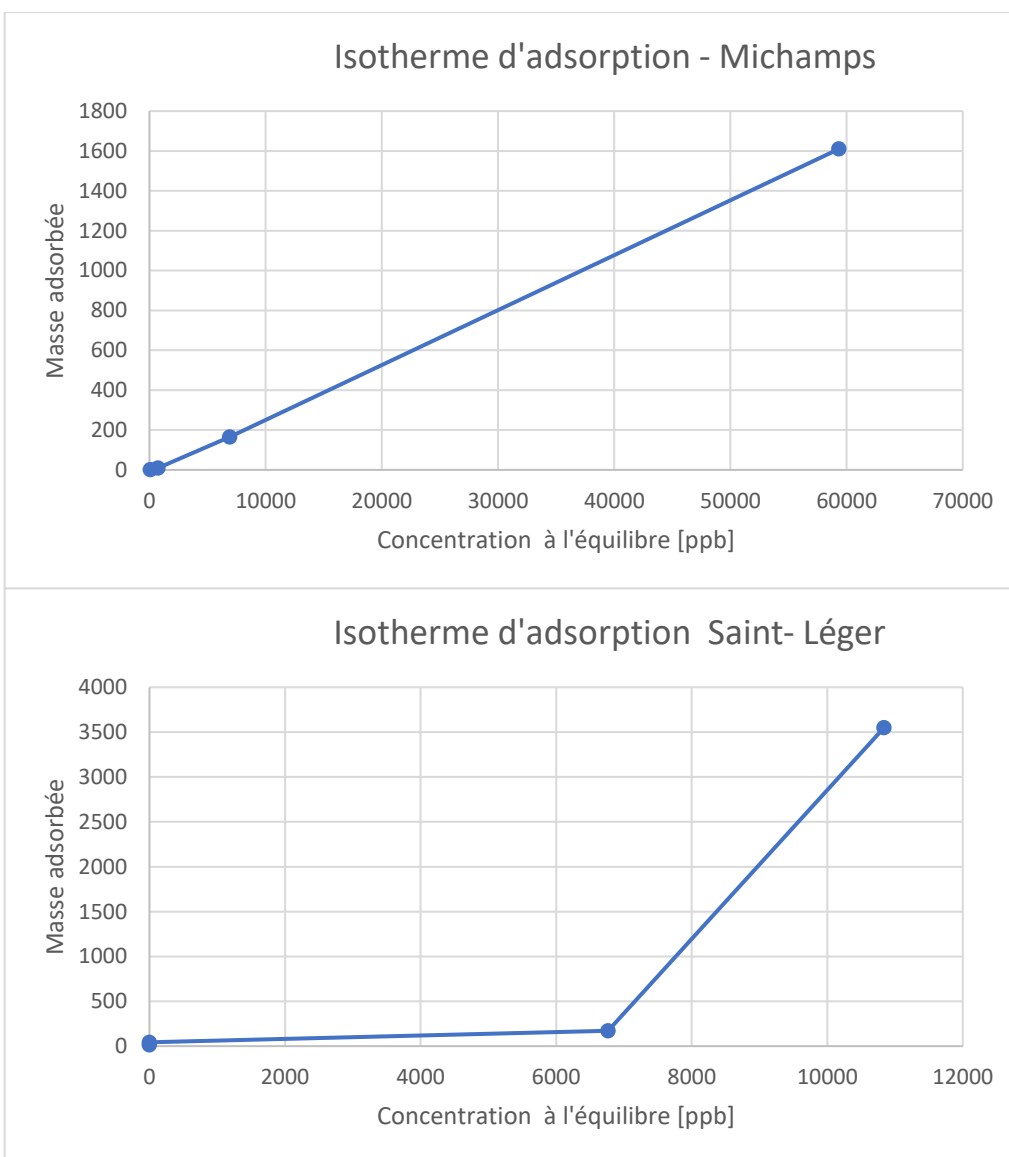
On place les échantillons dans l'agitateur durant ...h à une température comprise entre 20 et 25°C. Les échantillons sont dès lors placés à la centrifugeuse.

### F. Mesure de la concentration après équilibre

Les mesures sont effectuées au fluorimètre, et les résultats seront présentés au tableau ci-dessous.

## Résultats

Michamps				
C.départ [ppb]	97,93	1005,55275	11054	99600
C.eq [ppb]	88	747,706117	6920	59348
V. solution[mL]	150,66	40,02	40,04	40
M adsorbée[mg/gsol]	1,4960538	10,3190223	165,52536	1610,08
Saint-Léger				
C.départ [ppb]	98,6	1043,71	11051	99600
C.eq [ppb]	0	0	6765	10839
V. solution[mL]	150,66	40,02	40,04	40
M adsorbée[mg/gsol]	14,855076	41,7692742	171,61144	3550,44



## Annexe 6 : Calcul d'erreur



## Calcul Masse fluorescéine

Masse [g] = V[L]\*Concentration réelle [g/l]

$$Masse [g] = V[L] * C_R[g/l]$$

$C_R$  correspond à la concentration réelle rencontrée dans le bidon

V correspond au volume de solution récolté dans le bidon en litres.

$$C_R[g/l] = C_M * F_D$$

$C_M$  correspond à la concentration mesurée par la sonde

$F_D$  correspond au facteur de dilution nécessaire pour être dans la gamme de mesure de la sonde (compris entre 0 et 500ppb)

$$F_D = \frac{V_T}{V_P}$$

$V_P$  correspond au volume de solution initiale prélevé par la pipette

$V_T$  correspond au volume final rencontré.

Les bidons utilisés sont de masses connues, ils sont pesés à chaque récolte et leur masse est soustraite à la quantité mesurée pour déterminer le volume de solution dans le bidon.

Les sources d'erreurs sont la concentration mesurée, le facteur de dilution et le volume de solution récolté.

Le facteur de dilution est le rapport entre le volume total de la concentration à mesurer et le volume prélevé à la pipette de la solution initiale. La source d'erreur est donc le volume pipeté de solution initiale.

## Calculs d'incertitude masse fluorescéine

On établira donc l'incertitude de la mesure sur les trois paramètres suivants, mesures de la sonde, volume pipeté et la balance. Deux pipettes différentes ont été utilisées à différents volumes, la sonde a été utilisée à plusieurs concentration différentes. On effectuera les mesures :

- Pour le volume pipeté
  - a) Sur pipette P1000 – 0.5mL
  - b) Sur pipette P5000 – 4mL, 2,5mL, 1mL
- Pour la mesure de la sonde – 50ppb, 100ppb, 250ppb, 300ppb, 400 ppb et 500ppb
  - c) Pour la balance, l'erreur est donnée par le constructeur et est de 0,05 gramme

A) Le volume pipeté

On considèrera une balance analytique comme référence (en réalité erreur de 0,0005 grammes), on prélèvera une vingtaine de fois le volume déterminé d'eau (0.5, 1, 2.5 et 4mL selon la pipette). Et on pèsera la quantité réellement pipetée.

	P1000	P5000		
	0,5 [mL]	4[mL]	2,5[mL]	1[mL]
Mesure 1	0,5125	4,0029	2,4515	1,0149
Mesure 2	0,5096	3,9465	2,4599	1,0115
Mesure 3	0,5112	3,9273	2,4708	1,008
Mesure 4	0,5078	3,9173	2,4722	0,9919
Mesure 5	0,5078	3,9156	2,4647	1,0122
Mesure 6	0,515	3,9191	2,4702	1,0066
Mesure 7	0,5103	3,8754	2,4899	1,0006
Mesure 8	0,5095	3,8181	2,4576	0,9883
Mesure 9	0,4987	3,8947	2,4484	1,0132
Mesure 10	0,4985	3,9056	2,4303	1,016
Mesure 11	0,4963	3,8856	2,4686	1,0033
Mesure 12	0,4948	3,9258	2,4645	1,0183
Mesure 13	0,5005	3,9098	2,46	1,0153
Mesure 14	0,5246	3,9298	2,48	1,0185
Mesure 15	0,5068	3,9002	2,44	1,0152
Moyenne	0,50693	3,912	2,462	1,009
Variance	0,0000638	0,002	0,00023	0,000086
Ecart-type	0,007988873	0,039	0,015166	0,009271
Variance Moy.	0,000532592	0,000133333	1,53333E-05	5,73333E-06
Erreur absolue	0,023077945	0,0115	0,0039	0,0024
Erreur relative	0,045524915	0,00294	0,00158	0,00238

Où,

Variance moyenne :  $\frac{\text{Ecart-type}}{\text{Nombre de mesures}}$  qui nous donne la précision de la mesure de la valeur.

La racine de ce résultat nous donne donc l'erreur absolue.

Le rapport entre l'erreur absolue et la moyenne nous donne l'erreur relative (en % ou ‰).

La moyenne des erreurs absolues et relatives pour le pipetage est :

Moy. Err abs.	0,010219486
Moy. Err rel.	0,013106229

B) La mesure de la sonde

Des concentrations de départ (50, 100, 250, 300, 400 et 500 ppb) étaient souhaitées pour déterminer l'incertitude de la sonde.

Les erreurs de la sonde ont été estimées par deux fois, une première fois le 12/01/2018 et une seconde fois le 27/02/2018. Le 12 janvier on partira d'une solution de 5000ppb et le 27 février d'une solution de 5048 ppb.

Les concentrations initiales de solutions sont présentées par le tableau suivant, avec l'erreur du pipetage prise en compte.

Concentrations réelles 12-01-18							
	Dilution	Volume prélevé	Erreur pipetage	Vol. Eau (ml)	Total (ml)	Concentration (ppb)	Err. Abs. Conc.
50ppb	96,557366	1,0372	0,0131	99,1121	100,1493	51,78	0,678
100ppb	50,25718	1,9986	0,0131	98,4454	100,444	99,49	1,303
250ppb	20,0431597	4,9954	0,0131	95,1282	100,1236	249,46	3,268
500ppb	10,0082255	10,0419	0,0262	90,4597	100,5016	499,59	13,089
Concentrations réelles 27-02-18							
	Dilution	Volume prélevé	Erreur pipetage	Vol. Eau (ml)	Total (ml)	Concentration (ppb)	Err. Abs. Conc.
100ppb	51,6419377	5,904	0,0262	298,99	304,894	97,76	2,561
300ppb	16,6529751	18,016	0,0786	282,004	300,02	303,17	23,829
400ppb	12,546643	23,9586	0,1048	276,6414	300,6	402,4	42,172

Nous effectuerons une dizaine de mesure par solution en prenant soin de revérifier que la sonde indique 0 ppb dans de l'eau déminéralisée entre chaque mesure. On obtient les concentrations suivantes

	12-01-18	12-01-18	27-02-18	12-01-18	27-02-18	27-02-18	12-01-18
Conc. Calculée [ppb]	51,78	99,49	97,7644938	249,46	303,17	402,4	499,59
Mesure 1	61,81	103	95,73	258,5	279,9	394,2	544,7
Mesure 2	65,75	117,6	113,7	261,4	287,3	401,3	662,7
Mesure 3	60,17	128	113,5	291,4	318,6	391	665,3
Mesure 4	59,74	131,7	123,4	283,3	327,9	423,5	661,3
Mesure 5	56,64	130,7	127,5	275,6	325,5	399,2	687
Mesure 6	47,89	131,9	128,9	264,6	306,8	398,2	676,3
Mesure 7	52,25	125,8	132,5	243,3	305,1	405,7	698,9
Mesure 8	46,39	127,3	93,01	273,4	324,4	380	642,3
Mesure 9	64,37	126,7	123,5	270,6	332	409,3	489
Mesure 10	48,36	122,3	103,7	265,7	332,4	395,7	687
Moyenne	56,337	124,5	115,544	268,78	313,99	399,81	641,45
Variance	51,12	76,262	198,009	181,111	347,121	134,397	4742,369
Deviation standard	7,15	8,733	14,072	13,458	18,631	11,593	68,865
Variance Moyenne	5,112	7,626	19,801	18,1111	34,7121	13,4397	474,2369
<b>Erreur absolue</b>	<b>2,261</b>	<b>2,762</b>	<b>4,45</b>	<b>4,256</b>	<b>5,892</b>	<b>3,666</b>	<b>21,777</b>
<b>Erreur relative</b>	<b>0,04</b>	<b>0,022</b>	<b>0,039</b>	<b>0,016</b>	<b>0,019</b>	<b>0,009</b>	<b>0,034</b>

Les moyennes des incertitudes pour les deux jours de mesures sont

	12-01-18	27-02-18
<b>Err. Abs</b>	3,093	4,66933333
<b>Err. Rel</b>	0,026	0,02233333

Les barres horizontales d'incertitudes sont pour l'erreur sur le pipetage tandis que les barres verticales sont pour les erreurs de mesures de la sonde.

### Calcul de propagation de l'erreur

#### a) Concentration

$$C_R[g/l] = C_M * \frac{V_T}{V_P}$$

Ou  $V_T$  est constant et égal à 1000ml donc

$$C_R[g/l] = 1000 * \frac{C_M}{V_P}$$

Donc l'erreur sur la mesure composée est :

$$\Delta C_R[g/l] = 1000 * \frac{\Delta C_M}{\Delta V_P}$$

On se trouve dans un cas simplifié, l'erreur sur la grandeur composée est la somme des erreurs relatives.

	12-01-18		27-02-18	
	Err. Abs	Err. Relative	Err. Abs	Err. Relative
Sonde	3,093	0,026	4,6693	0,0223
Facteur dilution	0,0102	0,0131	0,0102	0,0131
Somme	3,1032	0,0391	4,6795	0,0354

L'erreur sur la concentration réelle est donc de 3.91% si l'on prend l'incertitude calculée au 12-01-18.

On peut donc calculer l'erreur réelle rencontrée lors de la mesure de la sonde et la représenter sur le graphique de la concentration. On multiplie cette erreur par la concentration mesurée et on obtient l'erreur absolue sur la mesure.

#### b) Masse

On effectue le même calcul pour la masse en rajoutant l'erreur sur la balance, on arrive à une erreur relative de 3.96%.

$$Masse [g] = V[l] * C_R[g/l]$$

$$\Delta C_R[g/l] = 1000 * \frac{\Delta C_M}{\Delta V_P}$$